

北京冬、夏季颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布

胡敏¹, 赵云良¹, 何凌燕¹, 黄晓锋¹, 唐孝炎¹, 姚小红², 陈泽强³

(1. 北京大学环境学院环境模拟与污染控制国家联合重点实验室, 北京 100871; 2. 香港科技大学可持续发展研究所, 香港; 3. 香港科技大学化学工程系, 香港)

摘要:为认识北京大气颗粒物的重要特性之一的粒径谱分布, 利用多级撞击式颗粒物采样器 MOUDI 对北京城区夏季和冬季大气颗粒物进行了 4 次为期 1 周的采样, 采样时间分别是 2001-07、2002-03、2002-07 和 2003-01。通过分析获得了颗粒物及其离子成分的质量浓度谱分布; 发现北京城区颗粒物中细粒子占 $PM_{1.0}$ 的 40%~60%, 已经成为 $PM_{1.0}$ 的主要组成部分; 但是细粒子和粗粒子的质量浓度与 $PM_{1.0}$ 都有很强的相关性 ($R^2 > 80\%$), 仍然可以通过控制粗粒子的浓度来降低 $PM_{1.0}$ 的浓度; 在细粒子浓度高于 $70\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 硫酸盐、硝酸盐和铵盐在细粒子中所占比例之和大于 70%, 是颗粒物浓度升高的主要因素; 并且观测到颗粒物的质量粒径谱分布在积聚模态存在 2 个亚模态以及积聚模态出现在 $1.0\sim 1.8\mu\text{m}$ 的粒径段的谱分布; 对于积聚模态峰值出现在 $1.0\sim 1.8\mu\text{m}$ 粒径段的原因, 进行了初步分析。

关键词:颗粒物; 质量浓度谱分布; 粗粒子; 细粒子

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)04-0001-06

Mass Size Distribution of Beijing Particulate Matters and Its Inorganic Water-Soluble Ions in Winter and Summer

HU Min¹, ZHAO Yun-liang¹, HE Ling-yan¹, HUANG Xiao-feng¹, TANG Xiao-yan¹, YAO Xiao-hong², CHAN Chak K³

(1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Institute for Environment and Sustainable Development, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China; 3. Department of Chemical Engineering, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China)

Abstract: To understand one of the important characteristics of Beijing particulate matter pollution, the mass size distribution of particulate matters and its water-soluble ions, the particle samples were collected by a MOUDI cascade impactor in Beijing during July 2001, March 2002, July 2002 and January 2003 and every sampling period lasted a week. By analysis, the results indicate that there is "two modes" in the diameter range of the fine particle, one called "condensation mode" and another called "droplet mode", and the reasons of the peak of the accumulation mode appearing in the diameter range of $1\sim 1.8\mu\text{m}$ was discussed in this paper. And there was a relatively strong correlation between $PM_{1.8}$ and $PM_{1.0}$ ($R^2 > 80\%$), the same to $PM_{(1.8-1.0)}$ ($PM_{1.0}$ minus $PM_{1.8}$); the ratio of $PM_{1.8}/PM_{1.0}$ varied between 40% and 60% during the sampling periods; as a result, the mass concentration of $PM_{1.0}$ can be decreased by decreasing the concentration of coarse particles; sulfate, nitrate and ammonium are the main component of the inorganic water-soluble ions and the percentage of these three ions in $PM_{1.8}$ was above 70% when the concentration of fine particle was more than $70\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and they are the main reason increasing particle concentration.

Key words: particulate matter; mass size distribution; coarse particle; fine particle

大气颗粒物的化学成分主要是水溶性无机盐、不溶的矿物质和含碳物质^[1]。颗粒物在大气中的传输、转化、去除机制、对太阳辐射的影响以及是否能够成为云的凝结核, 在很大程度上是由它们的粒径分布和化学成分决定的^[2,3]。Whiteby 将大气颗粒物的质量粒径谱分布描述为包括核模态、积聚模态和粗模态的三模态分布^[4]。随后的研究又发现在积聚模态存在 2 个亚模态^[5~8]; John 等将其称为“凝结模态”和“液滴模态”^[6]。对于大气颗粒物的水溶性组分, 硫酸盐、硝酸盐和铵盐是其重要的组成部分,

主要分布在动力学直径小于 $2.5\mu\text{m}$ 的细颗粒物中^[9~13], 这三者也是细粒子的重要组成部分。因此, 颗粒物及其主要的水溶性离子组分的质量浓度谱分布作为颗粒物的重要特性之一, 可用来表征颗粒物的污染特征。

对于北京的大气状况已经开展的研究发现北京

收稿日期: 2004-09-14; 修订日期: 2004-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20131160731, 20177002, 30230310); 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2002CB211605)

作者简介: 胡敏 (1966~), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为气溶胶特性及其环境影响, 海洋排放二甲基硫及其大气化学过程等。

城区夏季光化学反应活跃,有利于二次粒子如硫酸盐、硝酸盐和铵盐等的生成,并且北京大气颗粒物中三者年平均占到水溶性离子的 85%^[12];北京冬季采暖期 SO₂ 污染严重,发现 PM_{2.5} 质量浓度冬季最高,晚春、夏天和早秋则最低^[10,14];固定源对颗粒物的贡献要大于机动车的贡献^[12];对颗粒物的无机离子的形成^[15]和存在形式^[16]以及颗粒物对能见度的影响也进行了研究^[17];但对颗粒物的重要特性之一:颗粒物质量和化学成分粒径谱分布的研究较少。本文选取温度、相对湿度高的夏季和采暖期的冬季观测颗粒物和化学成分的质量浓度谱分布,认识其物理化学特性,进一步探讨北京颗粒物的污染特征。

1 实验部分

1.1 样品采集

采样器:多级串联撞击式采样器 MOUDI (micro-orifice uniform deposit impactor, 美国 MSP 公司),流量 30 L/min,10 级 MOUDI 采样器的粒径切割(进口 > 18 μm) 10 ~ 18 μm, 5.6 ~ 10 μm, 3.2 ~ 5.6 μm, 1.8 ~ 3.2 μm, 1.0 ~ 1.8 μm, 0.56 ~ 1.0 μm, 0.32 ~ 0.56 μm, 0.18 ~ 0.32 μm, 0.1 ~ 0.18 μm, 0.056 ~ 0.1 μm; 8 级 MOUDI 采样器相对于 10 级采样器缺少粒径段最小的 2 级。

采样膜: ringed Teflon 膜 (47 mm, Gelman 公司)。

采样时间:夏季采样:2001-07-27 ~ 2001-08-02 和 2002-07-25 ~ 2002-07-31;冬季采样:2002-03-07 ~ 2002-03-13 和 2003-01-03 ~ 2003-01-08。除 2001 年夏季用 8 级 MOUDI 采样外,其余 3 次用 10 级 MOUDI 采样。采样时段从当日 20:00 到次日 19:30,每次更换采样膜的时间约为 30 min。文中采样时间的选择主要选在光化学烟雾易于出现的夏季和采暖期的冬季进行采样,采样期间的平均温度和平均相对湿度:2001-07 (27.8 °C, 64.3%), 2002-03 (11.6 °C, 27.0%), 2002-07 (28.4 °C, 76.0%), 2003-01 (-6.0 °C, 41.1%);采样时间的气温和相对湿度都能反映夏季和冬季特殊的天气情况。

采样点:位于北京市海淀区中关村地区北京大学校内,采样器架设在理科一号楼平台,距地面约 15 m,周围环境主要是北京大学教学区。采样点向东约 200 m 是南北方向的城市交通主干道白颐路,向南约 300 m 是交通主干道北四环。

采样前,膜托和装膜的 Petri Dishes 用去离子水 (Milli-Q Gradient, Millipore Company, 美国) 超声清

洗 3 遍;采样器的各切割级,由于不能用超声清洗,用加少许清洗剂的自来水浸泡 24 h,然后用去离子水冲洗。采样后采样膜置于清洗过的 Petri Dish 中,用封口膜缠好,放入保鲜盒内,在 -18 °C 以下保存,等待进一步分析。

1.2 样品分析

采样前后,采样膜在超净实验室里同样的温度 (20 °C ± 1 °C) 和相对湿度 (RH, 40% ± 5%) 的情况下进行平衡、称重 (梅特勒上海公司 AE240 型十万分之一天平);根据采样前后 ringed Teflon 膜的质量差和实际采样体积计算大气中颗粒物的质量浓度。

样品的提取:采样后的 ringed Teflon 膜用 10 mL 去离子水 (Milli-Q Gradient, Millipore Company, 美国) 超声提取,超声 20 min,利用流动水保持水温在室温;超声提取的溶液用水系 0.45 μm PTFE 过滤头 (Gelman Sciences) 过滤到 25 mL 的塑料方瓶中。

样品分析:2001-07-27 ~ 2001-08-02 和 2002-03-07 2 次样品的水溶性离子分析,用 ASII 柱子和 ASII 保护柱,0.4 ~ 0.6 mmol/L NaOH 淋洗液分析阳离子;利用 CS12 柱和 20 mmol/L MSA 做为淋洗液分析阴离子,SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 的检测限分别是 0.004, 0.01 和 0.004 mg·L⁻¹;2002-07-25 ~ 2002-07-31 和 2003-01-03 ~ 2003-01-08 2 次样品水溶性离子分析过程如下:无机阴离子检测用 Dionex AS14 柱,ASRS-I 抑制器,淋洗液为 3.5 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃/1.0 mmol·L⁻¹ NaHCO₃,流速 2.0 mL·min⁻¹。阳离子检测:CS-12A 色谱柱,CSRS-I 抑制器,淋洗液为 20 mmol·L⁻¹ 的 MSA,流速为 1.5 mL·min⁻¹。F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、K⁺ 的最低检测限为:0.03, 0.03, 0.01, 0.01, 0.06, 0.05, 0.03, 0.1, 0.1 mg·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 颗粒物质量浓度谱分布

由于 MOUDI 没有 2.5 μm 的粒径切割,从观测的结果看,粗细粒子的分界位于 1.8 μm ~ 3.2 μm 粒径段;为讨论方便,本文把空气动力学直径小于 1.8 μm 的大气颗粒物视为细粒子,空气动力学直径大于 1.8 μm 小于 10 μm 的大气颗粒物视为粗粒子^[8,15]。

4 次采样期间大气颗粒物的质量浓度谱分布呈明显的双模态分布 (图 1)。粗粒子对应的粗粒子模态出现的粒径范围比较一致,峰值在 3.2 ~ 5.6 μm 粒径段。细粒子对应的积聚模态的分布有一定的差

别:除了 2002-07 积聚模态的峰值出现在 $1.0 \sim 1.8 \mu\text{m}$ 粒径段外,其它 3 次采样期间积聚模态都有峰值出现在 $0.32 \sim 0.56 \mu\text{m}$ 粒径段;2003-01 7 d 的观测期间有 5 d 在积聚模态粒径段出现明显的 2 个亚模态:1 个亚模态出现在 $0.18 \sim 0.32 \mu\text{m}$ 粒径段;

另 1 个亚模态随浓度的变化分别出现在 $0.32 \sim 0.56 \mu\text{m}$ 和 $0.56 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 2 个粒径段,出现在 $0.32 \sim 0.56 \mu\text{m}$ 的亚模态主要是冬季较低的大气温度有利于气相反应产物的凝结成核.

2.2 $\text{PM}_{1.8}$ 和 PM_{10} 的质量浓度

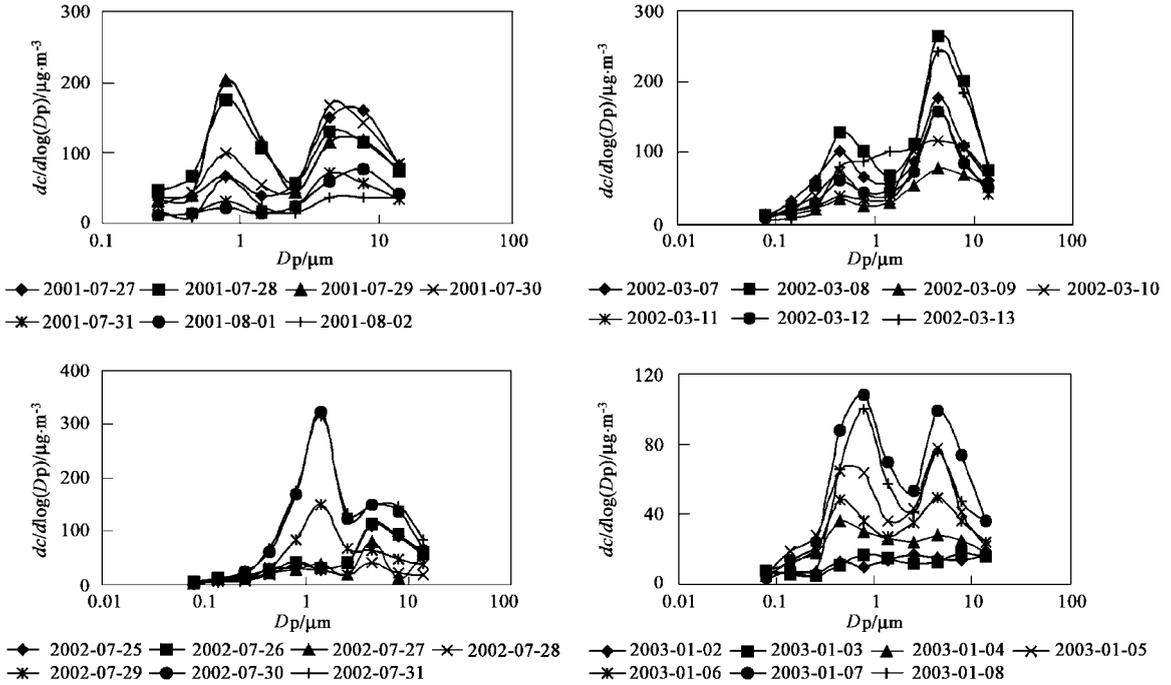


图 1 4 次采样期间大气颗粒物的质量浓度谱分布

Fig.1 Mass size distribution of particulate matters in the different sampling periods

2 次夏天观测期间颗粒物的 $\text{PM}_{1.8}$ 质量浓度的平均值 ($52 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $70 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 同 He 等测的 $\text{PM}_{2.5}$ 的平均值 ($76 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 相近^[10](表 1). 本文中北京大气颗粒物中细粒子占 PM_{10} 的比例 ($\text{PM}_{1.8} / \text{PM}_{10}$) 同其它地区细粒子占 PM_{10} 的比例相比,细粒子所占的比例稍低(表 1). 考虑到本文中的比值以 $\text{PM}_{1.8}$ 计算,若以 $\text{PM}_{2.5}$ 计算则细粒子的比例会更大,北京城区细粒子已经成为 PM_{10} 的主要组成部分;但是粗粒子在 PM_{10} 中仍占相当的份额(图 2). Zhang 和 Iwasaka 通过北京大气中的钙离子分析,发现粗粒子中钙离子的主要来源是建筑尘^[19];第 1 次钙离子在细粒子中的浓度大多没有检出,后 3 次观测期间城区粗粒子中的钙离子占 PM_{10} 中钙离子的百分比: 88% (2002-03), 75% (2002-07), 69% (2003-01);北京近几年的大规模的建设可能是影响粗粒子浓度变化的重要原因. 北京城区大气颗粒物中细粒子和粗粒子同 PM_{10} 有较强的相关性 (R^2 为 0.85 和 0.84),显示北京城区 PM_{10} 的质量浓度的变

化是由细粒子和粗粒子共同决定的,与文献中关于其它地方细粒子对 PM_{10} 质量浓度的变化起主导作用以及粗粒子不同季节比重相对一致的报道不同^[20],同时也说明目前仍然可以通过控制粗粒子的浓度来降低 PM_{10} 的浓度.

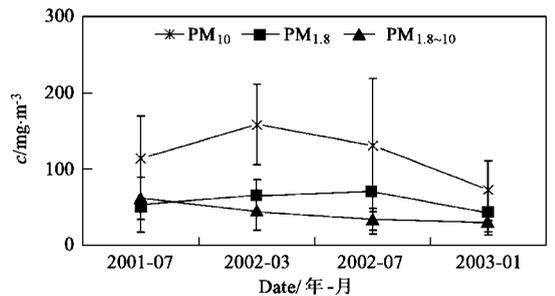


图 2 4 次观测期间颗粒物质量浓度的平均值

Fig.2 Average PM mass concentration in four sampling periods

2.3 二次水溶性离子组分 (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)

2.3.1 二次离子组分的质量浓度谱分布分析

硫酸盐、硝酸盐和铵盐主要存在于细粒子中(表

表 1 本研究颗粒物质量浓度与文献值比较/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ Table 1 Comparison of aerosol mass concentration between this study and other literatures/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

颗粒物	高雄	居住区(南京)	北京城区夏季	车公庄(北京)	
				冬季	夏季
$\text{PM}_{2.5}$	68 ± 24	154.9 ~ 313.2	46 ± 28	176	76
PM_{10}	111 ± 38	215.5 ~ 315.2	68 ± 33		
$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$	0.62 ± 0.1	0.72 ~ 0.83	0.68	0.43 ~ 0.89	
文献	Lin (2002)	Wang 等(2002)	Shi 等(2003)	He 等(2001)	

颗粒物	香港	北京大学(北京)			
		2001-07	2002-03	2002-07	2003-01
$\text{PM}_{1.8}$	31.12 ± 7.31	52 ± 35.3	64.6 ± 22.5	70.4 ± 56.5	41.8 ± 23.2
PM_{10}	49.71 ± 12.28	113 ± 55.8	159.1 ± 53.5	130.9 ± 87.2	71.6 ± 40.1
$\text{PM}_{1.8}/\text{PM}_{10}$	0.63	0.44 ± 0.13	0.41 ± 0.04	0.51 ± 0.12	0.58 ± 0.02
文献	Zhuang 等(1999)			本研究	

2),由 SO_2 和 NO_x 的均相和非均相氧化产生.硫酸盐、硝酸盐和铵盐的质量浓度谱分布同颗粒物质量浓度谱分布一致.关于积聚模态的 2 个亚模态,John 等认为峰值出现在 $0.2\mu\text{m}$ 左右的亚模态是“凝结模态”,主要是气相反应的产物;峰值出现在 $0.7\mu\text{m}$ 左右的亚模态是“液滴模态”,主要是由小粒子成核长大和在液滴中发生反应生成^[6];随后的研究认为在非降水的云滴或者雾滴中的反应是液滴模态形成最可能的机制^[2,5,21].颗粒物及其离子成分的积聚模态谱分布一般表现为单模态分布,为显著凝结模态($0.2\mu\text{m} \pm 0.1\mu\text{m}$),或者显著液滴模态($0.7\mu\text{m} \pm 0.2\mu\text{m}$)^[6,7];但是 2002-07 出现细粒子峰值在大于 $1.0\mu\text{m}$ 的粒径段(图 3).

对于 2002-07 观测期间积聚模态的峰值出现在 $1.0 \sim 1.8\mu\text{m}$ 粒径段的推论有:① 较大的相对湿度和高浓度的吸湿性离子,有利于液滴模态的颗粒物的长大;2002-07 观测期间积聚模态的峰值出现在 $1.0 \sim 1.8\mu\text{m}$ 粒径段时大气的相对湿度高($\text{RH} > 80\%$),硫酸盐、硝酸盐和铵盐在细粒子峰值粒径段所占的比例在 70%以上;但是对于小颗粒物,它们长大到大于 $1.0\mu\text{m}$ 所需的时间要远远大于其在大气中去除的时间,使颗粒物粒径很难长大到 $1.0\mu\text{m}$ 以上^[2,5,21,22];② 雾在大气中存在一定的时间,对液滴模态的形成有利^[23].GUPTA 等试验也发现 SO_2 在非云滴中氧化是不能解释颗粒粒径的迅速增长^[24];但是雾天过氧自由基较少,大颗粒也容易沉降到地面;虽然液相反应中金属催化剂也具有同过氧化氢自由基和臭氧同样的作用,但要有足够的催化剂存在于液滴里^[2],要确定是不是由于这种反应造成的必须对大气中的氧化剂进行测量;③ 撞击式采样器在相对湿度高于 80%时,颗粒物粒径切割会由于颗粒物中的吸湿组分吸湿造成一定的误差,会

使得吸湿性的小颗粒物吸湿长大采集在比自身更大的粒径段^[25].但观测的结果是不是由于这种误差造成,需要在控制相对湿度的条件下进行采样验证.

表 2 硫酸盐、硝酸盐和铵盐在 $\text{PM}_{1.8}$ 中与 PM_{10} 中含量比值Table 2 Average mass ratio of nitrate, sulfate and ammonium in $\text{PM}_{1.8}$ / ones in PM_{10}

采样时间/年-月	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+
2001-07	0.60 ± 0.25	0.80 ± 0.08	0.97 ± 0.02
2002-03	0.83 ± 0.05	0.72 ± 0.04	0.91 ± 0.04
2002-07	0.70 ± 0.14	0.80 ± 0.04	0.83 ± 0.07
2003-01	0.82 ± 0.05	0.84 ± 0.02	0.91 ± 0.03

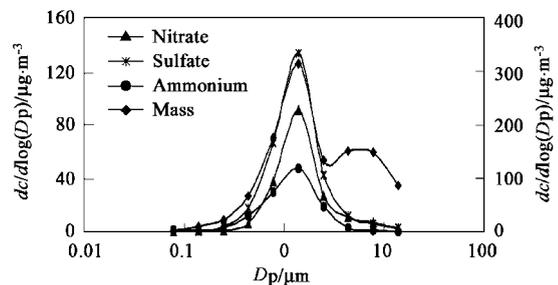


图 3 2002-07-31 颗粒物及硫酸盐、硝酸盐和铵盐质量浓度谱分布(主坐标为离子质量浓度,次坐标为颗粒物质量浓度)

Fig. 3 The mass concentration distribution of the ambient particles, sulfate, nitrate and ammonium on July, 2002 (primary Y-axis for ions and secondary Y-axis for particles)

2.3.2 二次离子组分粗细模态分布分析

Russell 等估计温度高于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时大部分的硝酸盐将以气态形式存在,当温度低于 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 时大部分的硝酸盐将以颗粒物的形式存在;在 $15\text{ }^\circ\text{C} \sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内,虽然相对湿度也会影响这个平衡,但温度的影响更重要^[26];所以夏季较高的温度使得硝酸铵不易以颗粒态存在,夏季约 30% ~ 60% 的硝酸铵挥发,在秋季气温较低时少于 10% 的硝酸铵挥发^[27];这

样就使得有更多的气态硝酸可以和粗粒子中的土壤颗粒物反应或者在其表面发生反应,而存在于粗粒子中^[19](表 2);硝酸盐夏季采样期间在 $PM_{1.8}$ 中质量占整个 PM_{10} 中的比例的日变化要大于冬季采样期间的日变化,并且硝酸盐夏季采样期间在 $PM_{1.8}$ 中质量占整个 PM_{10} 中的质量的比例要小于冬季的比例;这种变化主要是由于 2 个季节的温度差别造成的;Kaneyasu 等发现日本札幌颗粒态硝酸盐的季节变化可能只是由硝酸铵的形成和挥发造成的,而大气中硝酸铵总浓度的季节变化不大^[28].硫酸有较低的蒸气压,并且硫酸盐化学性质稳定,有利于硫酸根离子在积聚模态以颗粒态存在,使得硫酸盐的比例不管是日变化还是季节变化都较小;同时细粒子

中铵盐以硫酸铵形式存在也使得铵盐的比例变化较小^[10,16].

在采样期间,硫酸盐、硝酸盐和铵盐的质量浓度之和在细粒子质量中的比例一般占到 1/3 左右(表 3).2002-07 此比例为 $55\% \pm 7\%$,在细粒子浓度高于 $70\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时三者的浓度高达 70%.在积聚模态的峰值粒径段三者的质量谱分布(2002-07)呈显著液滴模态,三者的质量浓度平均占到细粒子质量浓度的 $17\% \pm 12\%$;而在细粒子浓度高于 $70\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时在细粒子中的比重达到 40%.这些分析显示北京城区在夏季硫酸盐、硝酸盐和铵盐的浓度对细粒子浓度的升高有直接作用;通过对二次离子前体物的控制(SO_2 , NO_x , NH_3),可以有效地降低细粒子的浓度.

表 3 硫酸盐、硝酸盐和铵盐质量之和占 $PM_{1.8}$ 的比例

Table 3 Average daily ratio of the mass sum of nitrate, sulfate and ammonium in fine particles

采样时间/年-月	2001-07	2002-03	2002-07	2003-01
比例/ %	35.13 ± 16.70	31.77 ± 7.07	54.63 ± 19.11	26.43 ± 5.72

3 结论

(1) 2001-07 ~ 2002-01 颗粒物质量浓度谱分布呈双模态分布;2002-07 积聚模态的峰值出现在 $1.0 \sim 1.8\mu\text{m}$ 粒径段;2003-01 在积聚模态粒径段出现 2 个亚模态(凝结模态和液滴模态);主要的水溶性离子浓度谱分布与颗粒物质量浓度谱分布的形状相似;对于积聚模态出现在 $1.0 \sim 1.8\mu\text{m}$ 粒径段的具体原因有待于进一步研究.

(2) 北京城区大气颗粒物中细粒子($PM_{1.8}$)约占 PM_{10} 的 40% ~ 60%,细粒子已成为的 PM_{10} 的重要组成部分.

(3) 在细粒子浓度高于 $70\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,硫酸盐、硝酸盐和铵盐是细粒子浓度升高的主要原因.

(4) 粗、细粒子的质量浓度与 PM_{10} 的质量浓度都有很强的相关性(R^2 为 0.85 和 0.84),粗、细粒子对 PM_{10} 质量浓度的变化都有重要影响;目前通过继续控制粗粒子污染仍然可以有效地降低大气中 PM_{10} 的浓度水平,同时对生成硫酸盐、硝酸盐和铵盐 3 种二次离子的一次污染物的控制可以有效地降低细粒子的浓度.

参考文献:

[1] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics—from air pollution to climate change [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.

[2] Kerminen Veir Matti, Wexler Anthony S. Growth laws for atmospheric aerosol particles an examination of the bimodality of the accumulation mode [J]. Atmospheric Environment, 1995, 29:3263 ~ 3275.

[3] Molnár A, Mészáros E. On the relation between the size and chemical composition of aerosol particles and their optical properties [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 5053 ~ 5058.

[4] Whitby K T. The physical characteristics of sulfur aerosols [J]. Atmospheric Environment, 1978, 12:135 ~ 159.

[5] Hering S V, Friedlander S K. Origins of aerosol sulfur size distributions in the Los Angel Basin [J]. Atmospheric Environment, 1982, 16:2647 ~ 2656.

[6] John W, Wall S M, Ondo J L, Winklmavr W. Models in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol [J]. Atmospheric Environment, 1990, 24A:2349 ~ 2359.

[7] Susanne Hering, Eldering Annmarie, Seinfeld John H. Bimodal character of accumulation mode aerosol mass distributions in southern California [J]. Atmospheric Environment, 1997, 30(1): 1 ~ 11.

[8] Zhuang Hong, Chan Chak K, Fang Ming, Anthony S Wexler. Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33:843 ~ 853.

[9] Chan Y C, Simpson R W, Mctainsh G H, Vowles P D, Cohen D D, Bailey G M. Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane, Australia [J]. Atmospheric Environment, 1997, 31:2061 ~ 2080.

[10] He Kebin, Yang Fumo, Ma Yongliang, Zhang Qiang, Yao Xiaohong, Chan Chak K, Steven Cadle, Chan Tai, Patricia Mula wa. The characteristics of $PM_{2.5}$ in Beijing, China [J]. At-

- ospheric Environment, 2001, **35**: 4959 ~ 4970.
- [11] Lin Jim Jumin. Characterization of water-soluble ion species in urban ambient particles [J]. Environment International, 2002, **28**:55 ~ 61.
- [12] Yao Xiaohong, Chan Chak K, Fang Ming, Steven Cadle, Chan Tai, Patricia Mulawa, Kebin H, Boming Ye. The water-soluble ionic composition of $PM_{2.5}$ in Shanghai and Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**:4223 ~ 4234.
- [13] Wang Gehui, Wang Hui, Yu Yajuan, Gao Shixiang, Feng Jianfang, Gao Songting, Wang Liansheng. Chemical characterization of water-soluble components of PM_{10} and $PM_{2.5}$ at mospheric aerosols in five locations of Nanjing, China [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**:2893 ~ 2902.
- [14] Shi Zongbo, Shao Longyi, Jones T P, Whittaker A G, Lu Senlin, Berube K A, He Tao, Richard R J. Characterization of airborne individual particles collected in an urban area, a satellite city and a clean air area in Beijing, 2001 [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**:4097 ~ 4108.
- [15] Yao Xiaohong, Arthur P S Lau, Fang Ming, Chan Chak K, Hu Min. Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: I —inorganic ions [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**:2991 ~ 3000.
- [16] Lun Xiaoxiu, Zhang Xiaoshan, Mu Yujing, Nang Anpu, Jiang Guibin. Size fractionated speciation of sulfate and nitrate in airborne particulates in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**:2581 ~ 2588.
- [17] Qiu Jinhuan, Yang Liqun. Variation characteristics of atmospheric aerosol optical depths and visibility in North China during 1980 ~ 1994 [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**: 603 ~ 609.
- [18] Cabada Juan C, Rees Sarah, Takahama Satoshi, Khlystov Andrey, Pandisa Spyros N, Davidson Cliff I, Robinson Allen L. Mass size distributions and size resolved chemical composition of fine particulate matter at the Pittsburgh super site [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**:3127 ~ 3141.
- [19] Zhang Daizhou, Iwasaka Yasunobu. Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in spring of 1995 and 1996 [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**: 3213 ~ 3223.
- [20] Wu P M, Okada K. Nature of coarse nitrate particles in the atmosphere —a single particle approach [J]. Atmospheric Environment, 1994, **28**:2053 ~ 2060.
- [21] Chow Judith C. Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles [J]. Air & Waste Management Association, 1995, **45**:320 ~ 382.
- [22] Mihalis Lazaridis, Petros Koutrakis. Simulation of Formation and Growth of Atmospheric Sulfate Particles [J]. Journal Aerosol Science, 1997, **28**(1): 107 ~ 119.
- [23] Munger J W, Collett J Jr, Daube B Jr, Hoffmann M R. Fogwater chemistry at Riverside, California [J]. Atmospheric Environment, 1990, **24B**:185 ~ 205.
- [24] Gupta A, Tang D, McMurry P H. Growth of Monodisperse Submicron Aerosol Particles Exposed to SO_2 , H_2O_2 and NH_3 [J]. Journal of atmospheric chemistry, 1995, **20**:117 ~ 139.
- [25] Fang C P, McMurry P H, Marple V A, Rubow K H. Effect of flow-induced relative humidity changes on size cuts for sulfuric acid droplets in the MOUDI [J]. Aerosol Science and Technology, 1991, **14**:266 ~ 277.
- [26] Russell A G, McRae G J, Cass G R. Mathematical Modeling of the Formation and Transport of Ammonium Nitrate Aerosol [J]. Atmospheric Environment, 1983, **17**:949 ~ 964.
- [27] Chow Judith C, Eric MFujita, Watson John G, Lu Zhiqiang, Lawson Douglas R, Ashbaugh Lowell I. Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 southern California air quality study [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 1994, **30**:49 ~ 80.
- [28] Kaneyasu Naoki, Ohta Sachio, Murao Naoto. Seasonal variation in the chemical composition of atmospheric aerosols and gaseous species in Sapporo, Japan [J]. Atmospheric Environment, 1995, **19**(15):1559 ~ 1568.